

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 417 522**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 79 03980**

(54) Perfectionnements aux compositions de caoutchouc vulcanisable.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 L 21/00.

(22) Date de dépôt ..... 16 février 1979, à 14 h 47 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 17 février 1978, n. 16.431/1978  
au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 14-9-1979.

(71) Déposant : Société dite : BRIDGESTONE TIRE COMPANY LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : S.A. Fedit-Loriot (Cabinet Guerbilsky), 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

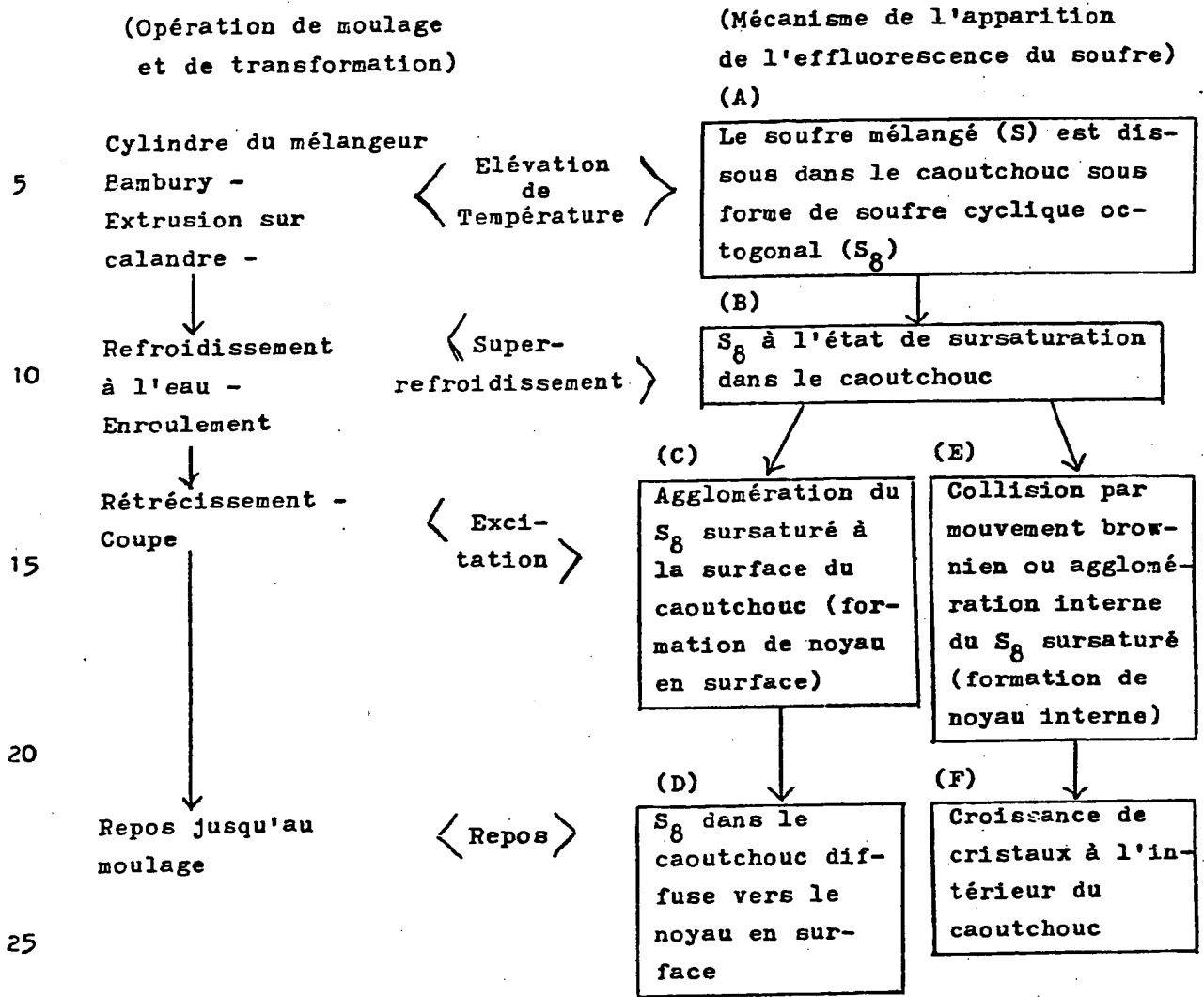
1  
L'invention concerne une composition de caoutchouc vulcanisable dont l'effluorescence du soufre est améliorée, et plus particulièrement une composition de caoutchouc améliorée obtenue en maintenant le soufre en sursaturation dans ladite composition, à l'état de dispersion.

5 Dans la préparation de produits de caoutchouc, tels que les pneus, les courroies, etc... il est souvent nécessaire de faire adhérer le caoutchouc au caoutchouc, ou à des matières différentes, telles qu'un métal ou des fibres organiques, et il est bien connu que l'adhérence du caoutchouc non vulcanisé affecte la transformation et la productivité.

10 L'une des causes de la diminution de l'adhérence du caoutchouc non vulcanisé provient de l'apparition de matières étrangères, d'une adhérence beaucoup plus faible que celle propre au caoutchouc non vulcanisé, dans des portions ou dans la totalité de la zone d'adhérence du caoutchouc non vulcanisé, due à une conservation prolongée, etc..., qui réduit ainsi une zone de mouillage entre chaque matière en contact et se traduit par l'apparition du phénomène dit d'effluorescence. En particulier, le phénomène d'effluorescence du soufre, utilisé comme agent de vulcanisation, diminue considérablement l'adhésivité et le pouvoir collant du caoutchouc non vulcanisé, et il est donc hautement désirable et indispensable d'améliorer l'effluorescence du soufre dans les compositions de caoutchouc.

20 L'examen de l'état du soufre dans le caoutchouc au cours du processus de sa préparation, à l'aide d'un micro-analyseur aux rayons X, d'un microscope optique, d'un microscope électronique et d'un microscope à balayage électronique, permet d'établir une relation entre le mécanisme d'apparition d'effluorescence du soufre et les opérations individuelles suivantes de préparation.

30 En vue de régler l'effluorescence du soufre, sur la base des observations indiquées ci-après, on constate que selon les procédés connus, on emploie, par exemple, du soufre insoluble, comme décrit dans le brevet japonais N° 13075/61, ou un donneur de soufre, comme décrit dans les brevets japonais N° 6096/72 et 6498/72, pour empêcher la dissolution du soufre mélangé sous forme de structure cyclique octogonale ( $S_8$ ), dans le caoutchouc, autant que possible,



30 lorsqu'on élève la température, ou pour empêcher le  $S_8$  dissous dans le caoutchouc d'être amené à un état sursaturé et de précipiter par super-refroidissement, en se référant aux mécanismes (A) et (B) d'apparition de l'effluorescence du soufre. Toutefois, étant donné que la

35 température de transition du soufre insoluble à l'état  $S_8$  est d'environ 105 à 110°C, il est nécessaire de diminuer la vitesse de calandra-

ge ou d'extrusion, pour que la température ne dépasse pas cette température de transition, particulièrement dans le calandrage ou l'extrusion de caoutchouc de haut module d'élasticité. Il en résulte non seulement un abaissement de la productivité, mais encore une détérioration désavantageuse du pouvoir de dispersion du soufre insoluble lui-même.

D'autre part, l'emploi de donneur de soufre pose un problème de coût et il a donc été très difficile, jusqu'à présent, de régler pratiquement et efficacement l'effluorescence du soufre.

Alors que les mécanismes (C) et (D) d'apparition de l'effluorescence du soufre sont promus par la quantité et les conditions d'excitation et de température de repos, au cours des opérations, la formation de noyaux de soufre et la croissance de cristaux sur la surface du caoutchouc, représentatifs du phénomène d'effluorescence, relèvent d'un processus de diffusion dans lequel le soufre en sursaturation se propage sur la surface du caoutchouc ou à travers l'intérieur du caoutchouc et commence à s'agglomérer et à croître autour du noyau. En raison de ces constatations, la présente invention est basée sur la réaction de  $S_8$  dans le caoutchouc, avec un agent tensio-actif, pour disperser et stabiliser  $S_8$ .

L'invention a pour objet une composition de caoutchouc vulcanisable dont l'effluorescence du soufre est améliorée, obtenue par addition d'un agent tensio-actif à une composition de caoutchouc à laquelle on a mélangé du soufre, comme agent de vulcanisation, dans la proportion de 0,5 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids du caoutchouc, qui peut être un caoutchouc naturel ou synthétique ou leur mélange, pour maintenir le soufre en sursaturation dans un état de dispersion à l'intérieur de la composition de caoutchouc vulcanisable.

L'agent tensio-actif convenant à la présente invention présente de fortes propriétés lipophiles, compatibles avec le caoutchouc, correspondant à une valeur HL (équilibre hydrophile-lipophile) de 1 à 8, de préférence de 2 à 8, qui représente le rapport entre les groupes hydrophiles et lipophiles ; des exemples de tels agents tensio-actifs sont donnés par les esters des acides oléique, stéarique, palmitique, laurique avec le sorbitanne, les esters des acides oléique et stéarique avec le polyoxyéthylène, le polyoxyéthylène-nonylphénol, le stéarate et le laurate de diéthylène glycol, etc.

Si la valeur HL est inférieure à 1, l'affinité de l'agent tensio-actif envers le caoutchouc est tellement élevée qu'il est à peine adsorbé à l'interface entre le caoutchouc et le soufre et qu'il est dissous dans le caoutchouc, tandis que si cette  
5 valeur est supérieure à 8, l'affinité envers le caoutchouc est tellement faible que la quantité d'agent adsorbée est faible, en raison d'une adsorption partielle à l'interface entre le caoutchouc et le soufre, de sorte qu'on ne peut obtenir un état stable avant une longue durée.

Selon l'invention, on ajoute l'agent tensio-actif dans la  
10 proportion de 0,1 à 150% en poids, de préférence 0,5 à 100% en poids, par rapport au soufre ajouté comme agent de vulcanisation. Si on ajoute moins de 0,1% en poids, cette quantité n'est pas suffisante pour obtenir une adsorption monomoléculaire à l'interface entre tout le soufre et le caoutchouc, tandis que si on en ajoute plus de 150% en poids,  
15 les propriétés physiques du caoutchouc sont altérées.

Selon l'invention, l'énergie mise en oeuvre est élevée, en raison de la cristallisation du soufre, et la stabilisation par dispersion du soufre est difficile pendant une longue durée. L'invention convient donc aux cas où la durée d'excitation à la surface du caoutchouc  
20 est limitée à l'opération de refroidissement et au début de l'opération de repos, telle que celle de l'extrusion dans le processus de préparation du caoutchouc.

On peut mélanger aux compositions de caoutchouc de l'invention d'autres ingrédients que le soufre, comme d'autres agents de vulcanisation usuels, des accélérateurs de vulcanisation, des promoteurs de vulcanisation, des agents de ramollissement, des antioxydants, des charges de renforcement, etc.  
25

On peut, selon la présente invention, utiliser diverses sortes de caoutchoucs synthétiques, comme les caoutchoucs de polyisoprène, de polybutadiène, de copolymère styrène-butadiène, de copolymère acrylonitrile-butadiène, de copolymère éthylène-propylène, de butyle et autres caoutchoucs semblables.  
30

L'agent tensio-actif ajouté aux compositions de caoutchouc selon l'invention, ne produit aucun effet sensible sur les propriétés  
35 physiques des caoutchoucs non vulcanisés et vulcanisés.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit de plusieurs exemples non limitatifs de divers modes

de réalisation de l'invention.

Exemples 1 à 11

5 Les diverses compositions de caoutchouc indiquées au tableau 1 sont malaxées, extrudées à travers une filière froide d'environ 15,24 cm pour tubes, refroidies à l'eau, excitées par une opération de rétrécissement, puis laissées au repos pendant 1 à 3 jours. On détermine l'effluorescence du soufre par photographie au microscope optique, et on mesure la zone d'effluorescence avec un analyseur d'image (vendu sous la dénomination commerciale de "Orunicon" par la Société dite Shimazu

10 Seisakusho Ltd), pour mesurer le taux d'effluorescence pour la surface du caoutchouc.

Les propriétés physiques des diverses compositions de caoutchouc, vulcanisé ou non, sont déterminées suivant les normes JIS K6300 et JIS K6301 et les résultats obtenus sont donnés au tableau 1.

15 Ces résultats montrent que les compositions de caoutchouc de l'invention, contenant un agent tensio-actif, présentent une grande amélioration de l'effluorescence de soufre, et, qu'en outre, les propriétés physiques des caoutchoucs vulcanisés et non vulcanisés ne sont pas sensiblement modifiées, par comparaison à celles de compositions

20 de caoutchouc ne contenant pas d'agent tensio-actif.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, sans qu'on s'écarte pour cela de l'esprit de l'invention.

Tableau 1 (1/4)

Composition	Mélange No. (Exemple comparatif)	2 (Exemple)	3 (Exemple)	4 (Exemple)	5 (Exemple)	6 (Exemple comparatif)
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone HAF	50	50	50	50	50	50
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2
Blanc de zinc	5	5	5	5	5	5
Antioxydant P (x1)	1	1	1	1	1	1
Accélérateur de vul- canisation Nobs (x2)	1	1	1	1	1	1
Soufre	4	4	4	4	4	4
Soufre insoluble						
Triester de l'acide oléique et du sor- bitanne		1,5				
Monoester de l'acide stéarique et du sorbitanne			1,5			
Monoester de l'acide palmitique et du sorbitanne				1,5		
Stéarate de poly- éthylène					1,5	
Polyoxyéthylène nonylphénol						1,5
Valeur HL de divers agents tensio-actifs		1,8	4,7	6,7	8,0	9,5

Tableau 1 (2/4)

Mélange No. Composition	7 (Exemple comparatif)	8 (Exemple)	9 (Exemple)	10 (Exemple)	11 (Exemple)
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100
Noir de carbone HAF	50	50	50	50	50
Acide stéarique	2	2	2	2	2
Blanc de zinc	5	5	5	5	5
Antioxydant P (x1)	1	1	1	1	1
accélérateur de vul- canisation Nobs (x2)	1	1	1	1	1
Soufre					
Soufre insoluble	7	7	7	7	7
Triester de l'acide oléique et du sor- bitanne		1,5			
Monoester de l'acide stéarique et du sorbitanne			1,5		
Monoester de l'acide palmitique et du sorbitanne				1,5	
Stéarate de poly- éthylène					1,5
Polyoxyéthylène nonylphénol					
Valeur HL des divers agents tensio-actifs		1,8	4,7	6,7	8,0



Tableau 1 (3/4)

Mélange No. Composition	1 (Exemple comparatif)	2 (Exemple)	3 (Exemple)	4 (Exemple)	5 (Exemple)	6 (Exemple comparatif)
Résultats						
Taux d'effluorescence (%) après repos d'1 jour	8,0	3,9	2,7	3,0	3,5	5,6
après repos de 3 jours	13,5	11,6	4,6	5,1	5,9	12,0
Viscosité Mooney (ML <sub>1</sub> W <sub>4</sub> )	83		82	82	82	
Temps de roussissement Mooney (mn)	18		17	18	18	
Dureté (degrés)	63		62	62	62	
Resilience (%)	52		51	53	52	
Allongement (%)	450		460	450	470	
Module 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	30		29	30	30	
Module 200% (kg/cm <sup>2</sup> )	134		130	132	132	
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	240		250	240	240	

x1 N,N'-diphényl - p - phénylènediamine

x2 N-oxydiéthylène-2-benzothiazylsulfénamide

x3 Vendu par Stauffer Chemical (CRYSTEX)

Tableau 1 (4/4)

Mélange Composition	No	7 (Exemple comparatif)	8 (Exemple)	9 (Exemple)	10 (Exemple)	11 (Exemple)
Résultats						
Taux d'effluorescence (%) après repos d'1 jour		10,0	7,0	7,3	8,0	8,2
après repos de 3 jours		15,0	13,0	12,0	13,0	13,2
Viscosité Mooney (ML <sub>1+4</sub> )		75	74	75	75	75
Temps de roussissement Mooney (mn)		10	9	9	8	10
Dureté (degrés)		74	74	73	73	73
Résilience (%)		48	49	48	49	49
Allongement (%)		270	265	270	275	272
Module 100% (kg/cm <sup>2</sup> )		53	52	54	52	53
Module 200% (kg/cm <sup>2</sup> )		132	130	132	135	130
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )		200	205	202	210	215

REVENDICATIONS

1. Composition vulcanisable de caoutchouc dont l'effluorescence du soufre est améliorée, caractérisée en ce qu'on ajoute un agent tensio-actif à une composition de caoutchouc à laquelle on a mélangé du soufre comme agent de vulcanisation, dans la proportion de 0,5 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids du caoutchouc, qui peut être un caoutchouc naturel ou synthétique, ou leur mélange, pour maintenir le soufre en sursaturation à l'état de dispersion dans ladite composition de caoutchouc vulcanisable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif a une valeur HL de 1 à 8, qui représente un rapport d'équilibre entre ses groupes hydrophiles et lipophiles.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un ester des acides oléique, stéarique, palmitique ou laurique avec le sorbitanne, ou d'un ester des acides oléique ou stéarique avec le polyoxyéthylène, ou le polyoxyéthylène nonylphénol, ou le stéarate ou le laurate de diéthylène glycol.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on ajoute 0,5 à 150% en poids de l'agent tensio actif, par rapport au soufre, ajouté comme agent de vulcanisation.